

# 공개특허 제2003- 80546호(2003.10.17.) 1부.

특2003-0080546

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H05K 3/46

(11) 공개번호 특2003-0080546

(43) 공개일자 2003년10월17일

(21) 출원번호	10-2002-0019234
(22) 출원일자	2002년04월09일
(71) 출원인	삼성전기주식회사 경기 수원시 팔달구 매탄3동 314번지
(72) 발명자	유재수 대전광역시동구용전동한숲아파트105동1705호 이병호 대전광역시유성구전민동엑스포아파트206동1101호 김광식 충청북도청주시흥덕구북대1동2461(41/4)세원느티마을아파트105동104호 안동기 충청남도연기군조치원읍신흥주공2차아파트206동603호 이봉재 전라북도임실군지사면영천리711번지 박건섭 충청북도청원군남이면석실리90 안석준 충청북도청원군남이면척북리74-7번지삼포아파트103동1003호 양덕진 충청북도청원군가덕면행정리34-5
(74) 대리인	청운특허법인

심사청구 : 있음

(54) 다층 인쇄회로기판의 제조방법

## 요약

본 발명은 다층 인쇄회로기판의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 구리 표면 위에 조도 및 유기 바인딩 포인트를 형성시키기 위하여 황산 및 과산화수소를 주성분으로 하는 밀착력 강화제로 구리 표면 위에 표면조도 및 유기층을 형성시키는 공정, 상기 표면조도 및 유기층이 형성된 자재의 외층에 회로를 형성시키기 위한 패턴 에칭공정, 상기 패턴 에칭된 기판의 표면에 남아 있는 이물질을 제거하기 위한 산세공정, 상기 산세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 수분을 제거하기 위한 건조공정, 및 상기 패턴이 형성된 기판을 서로 접착시키기 위한 적층공정을 포함하는 다층 인쇄회로기판의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 인쇄회로기판 공정에 있어서 개선된 밀착력 강화제로 코어 자재를 전처리함으로써 구리 표면 위에 조도 및 유기 바인딩 포인트를 함께 형성시켜 인쇄회로기판 적층시 신뢰성을 향상시키기 위한 브라운/블랙 옥사이드 처리와 같은 후처리공정 없이 좀 더 간단한 공정을 통해서 저렴한 비용으로 우수한 신뢰성을 갖는 다층 인쇄회로기판을 제공할 수 있다.

## 대표도

도2

## 색인어

인쇄회로기판, 다층, 유기층, 표면조도, 전처리제, 브라운, 블랙, 옥사이드

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 종래기술에 따른 인쇄회로기판의 제조공정을 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 인쇄회로기판의 제조공정을 나타낸 순서도이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다층 인쇄회로기판의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 인쇄회로기판 공정에 있어서 개선된 밀착력 강화제로 코어 자재를 전처리함으로써 구리 표면 위에 조도 및 유기 바인딩 포인트를 함께 형성시켜 브라운/블랙 옥사이드 처리와 같은 후처리공정 없이 우수한 신뢰성을 갖는 다층 인쇄회로기판을 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근 들어, 노트북 컴퓨터, PDA, 소형 비디오 카메라, 콤팩트 카메라 및 전자수첩 등의 전자기기의 소형화, 경량화 및 경박 간소화를 위한 기술적 진보가 이루어지고 있다. 이러한 전자기기의 소형화, 경량화 및 경박 간소화를 위한 기술은 실장되는 부품의 소형 미세 가공기술 뿐만 아니라, 실장 공간의 최적화 설계기술을 필요로 하는 것은 물론, 특히 고밀도의 고집적 부품 실장을 가능하게 하는 인쇄회로기판의 재공이 필수적으로 요구된다.

현재 생산 시판되고 있는 인쇄회로기판은 단면 인쇄회로기판, 양면 인쇄회로기판 및 다층 인쇄회로기판이 있다. 상기 단면 인쇄회로기판은 절연체로 이루어진 후판을 표면처리하여 접착제를 도포한 후, 별도의 공정에 의해 제조된 도전체인 얇은 동박막을 원판에 접착하여 열간 압착시켜 인쇄회로 원판을 제조하고, 이렇게 제조된 인쇄회로 원판에서 회로를 구성하는 부분 위에 에칭액을 도포하여 인쇄를 하여 용해액에 넣은 다음, 회로부분 이외의 부분을 부식시켜 회로판 부분만 남게하여 세척한 후, 마무리 공정을 함으로써 제공된다.

한편, 상기 양면 인쇄회로기판은 절연기판의 양면에 동박막을 부착한 것으로서 복잡한 배선의 형성시 사용하기 위해 상기 단면 인쇄회로기판을 두개 압착한 효과를 얻을 수 있도록 기판의 양면에 패턴을 형성하고 상기 기판에 홀(hole)을 형성한 후, 상기 홀의 내벽을 도금하여 양면의 패턴을 상호 연결함으로써 제공된다.

또한, 상기 다층 인쇄회로기판은 단면 기판을 여러 겹으로 겹친 구조로서 내층에 특정한 도체를 매설하여 전자부품의 실장밀도를 높임과 동시에 전기적 특성변화의 향상을 도모하기 위한 기판이다. 종래의 다층 인쇄회로기판의 제조공정을 도 1을 참조하여 개략적으로 설명하면 다음과 같다.

도 1에 나타난 바와 같이, 종래기술에 따른 다층 인쇄회로기판의 제조방법은 표면조도 형성공정 → 코어 패턴 에칭공정 → 전해 탈지 세정공정 → 수세공정 → 조절제 및 촉진제 처리공정 → 피막 형성공정(산화) → 수세공정 → 건조공정 → 적층공정을 순차적으로 수행함으로써 달성된다.

상기 표면조도 형성공정은 기계적 처리 또는 화학적 처리를 통하여 코어 자재의 표면을 세척하고 조도를 주어 이후의 피막 공정에서의 접착력을 향상시키기 위한 공정으로서 소프트 에칭, 브러시 또는 경석(pumice) 연마와 같은 방법이 사용된다.

그 다음, 상기 표면조도가 형성되도록 전처리된 자재의 동박면에 동상의 레지스트 도포, 노광 및 현상공정을 통해 배선패턴을 형성시킨다. 또한, 도금과 같은 이후 공정이 필요한 경우에는 도금탕에 담겨서 도금을 한 후 전해 탈지 세정공정 및 수세공정을 통해 표면을 세정한다.

그 다음, 수세공정을 마친 기판은 에칭속도를 조절하고 피막 생성을 보호하기 위한 조절제 및 촉진제 처리공정을 통해 구리표면을 활성화시킨 다음, 피막 형성공정(산화)을 통해 블랙 또는 브라운 옥사이드로 처리하여 산화 피막을 형성시킨다. 그 다음, 상기 기판 표면에 남아 있는 이물질 및 수분은 수세공정 및 건조공정을 통해서 제거된 후, 상기 건조공정을 마친 인쇄회로기판은 소정의 압박을 가하여 서로 접착시켜 적층시킨 다음, 층간에 형성된 패턴들을 접속시킴으로써 다층 인쇄회로기판이 완성된다.

특히, 상기 블랙/브라운 옥사이드 처리는 다층 기판 제조시 내층회로를 주위환경으로부터 보호하고 각 내층과 외층을 결합하는 적층공정시 접착력을 극대화할 목적으로 수행되는 필수불가결한 공정이다. 한편, 상기 공정에 사용되는 약품의 종류 및 방법에 따라서 내층 코어의 색상이 다르게 나타나는데, 환원반응을 이용하는 경우에는 처리 후 표면에 흑색이 나타나므로 블랙 옥사이드라 하며, 산화반응을 이용하는 경우에는 처리 후 표면에 갈색이 나타나므로 브라운 옥사이드라 하고 한다.

상기 다층 인쇄회로기판의 내층을 블랙 옥사이드로 처리하는 방법으로는 가성소다 또는 가성알카리의 알칼리 분위기 하에서 아염소산소다와 같은 산화제를 사용하여 높은 온도(70~80℃)에서 구리로 이루어진 내층 회로를 흑색으로 산화시키는 방법이 사용되어 왔다. 그러나, 상기 블랙 옥사이드로 처리되어 형성된 막은 구리가 산화된 제2산화구리(CuO)층으로 내산성이 극히 취약하여 흑화 및 적층공정 후 계속되는 산성욕, 즉 무전해도금 공정, 소프트-에칭(soft-etching, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 산성 구리도금욕(CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 및 그 전처리 공정을 거치면서 핑크링(pinkring)을 발생시키는 문제점이 있다.

전술한 문제점을 해결하기 위하여, 제2산화구리층을 내산성이 비교적 우수한 제1산화구리층으로 환원시키는 공정을 채택하고 있지만, 상기 환원층은 제2산화구리층에 비하여 내산성은 우수하지만 소프트 에칭공정 및 황산, 염산, 질산 등의 무기산에 용해되는 문제점이 있으며, 또한 접착강도가 1.0 kg/cm<sup>2</sup> 미만으로 신뢰성 면에서 취약한 단점이 있다.

또한, 이와 같은 블랙/브라운 옥사이드 처리공정을 생략하고 이를 보완하기 위한 방안으로서 DT(double

treatment) 동박 등이 개발되어 사용되고 있으나, 취급상의 어려움 등으로 인하여 아직까지 대량으로 양산되어 적용되지는 못하고 있는 실정이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명에서는 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 다양한 연구를 거듭한 결과, 개선된 밀착력 강화제로 코어 자재를 전처리함으로써 구리 표면 위에 조도 및 유기 바인딩 포인트를 함께 형성시켜 브라운/블랙 옥사이드 처리와 같은 후처리공정 없이 인쇄회로기판의 신뢰성을 향상시킬 수 있는 다층 인쇄회로기판의 제조방법을 발견하였으며, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 브라운/블랙 옥사이드 처리와 같은 후처리공정이 생략된 좀 더 간단한 공정을 통해서 우수한 신뢰성을 갖는 다층 인쇄회로기판을 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다층 인쇄회로기판의 제조방법은 구리 표면 위에 조도 및 유기 바인딩 포인트를 형성시키기 위하여 황산 및 과산화수소를 주성분으로 하는 밀착력 강화제로 구리 표면 위에 표면조도 및 유기층을 형성시키는 공정, 상기 표면조도 및 유기층이 형성된 자재의 외층에 회로를 형성시키기 위한 패턴 에칭공정, 상기 패턴 에칭된 기판의 표면에 남아 있는 이물질을 제거하기 위한 산세공정, 상기 산세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 산용액을 세척하기 위한 수세공정, 상기 수세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 수분을 제거하기 위한 건조공정, 및 상기 패턴이 형성된 기판을 서로 접착시키기 위한 적층공정을 포함한다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

전술한 바와 같이, 본 발명에서는 인쇄회로기판의 회로 형성 단계 이전에 개선된 밀착력 강화제를 기판에 적용하여 브라운/블랙 옥사이드 처리와 같은 후처리공정 없이 좀 더 간단한 공정을 통해 우수한 신뢰성을 갖는 다층 인쇄회로기판을 경제적으로 제조할 수 있는 방법이 제공된다.

도 2는 본 발명에 따른 다층 인쇄회로기판의 제조공정을 개략적으로 나타낸 순서도이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 다층 인쇄회로기판의 제조방법은 표면조도 및 유기층 형성공정 → 코어 패턴 에칭공정 → 산세공정 → 수세공정 → 건조공정 → 적층공정을 순차적으로 수행함으로써 달성된다.

상기 표면조도 및 유기층 형성공정에서는 구리 표면과 유전체 물질(프리프레그) 간의 밀착력 증대를 위하여 드라이 필름 전처리 또는 PSR(photo solder resist) 전처리와 같이 본 발명에 따른 밀착력 강화제를 넣은 전처리액조에 15~35℃의 온도에서 코어 자재를 침지시키거나 또는 공지된 스프레이 방법을 사용하여 구리 표면 위에 표면조도 및 유기층을 형성시켜 전처리한다.

종래기술에서 일반적으로 밀착력을 강화시키기 위하여 사용되는 소프트 에칭은 미세 패턴에 대해서 성능적 한계를 갖기 때문에 100 $\mu$ m 전후의 회로를 형성하는데 주로 사용될 뿐만 아니라, 이를 보완하기 위하여 차 후에 유기피막을 형성시키기 위한 후처리공정이 더욱 요구되는 반면, 본 발명의 밀착력 강화제를 이용한 표면조도 및 유기층 형성공정에서는 구리 표면 위에 에칭을 통한 조도 형성과 동시에 유기 바인딩 포인트를 형성시킴으로써 패턴 형성 후 통상적인 블랙/브라운 옥사이드 처리 등의 후처리공정을 거치지 않고 일회성의 전처리 공정을 통해서 75 $\mu$ m 이하의 미세 패턴에서도 우수한 밀착력을 발현시킬 수 있다.

한편, 상기 밀착력 강화제는 에칭 타입의 밀착력 강화제로서 황산 및 과산화수소를 주재로 하고, 첨가제로서 Si 또는 Ti 계열의 커플링제 및 아조 화합물을 함께 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 Si 또는 Ti 계열의 커플링제로는 비닐 트리에톡시 실란( $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ ) 또는 트리에탄올 아민 티타네이트가 바람직하고, 상기 아조 화합물로는 5-아미노테트라졸이 바람직하다. 이 때, 상기 밀착력 강화제는 황산 1~30중량부, 과산화수소 1~30중량부, 실란 또는 티타네이트 커플링제 0.001~5중량부, 및 아조 화합물 0.001~5중량부를 포함하며, 상기 밀착력 강화제 조성물의 각각의 성분 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우 밀착력 확보 및 색상 차이가 심하게 발생한다.

상기 밀착력 강화제를 이용한 표면조도 및 유기층 형성공정의 미시적인 반응 메커니즘을 좀 더 상세히 살펴보면 다음과 같다. 우선, 일반적으로 브라운 옥사이드를 사용하는 경우와 유사하게 구리가 에칭되면서 전하의 이동이 일어나 이를 반응 구동력으로 하며, 구리 표면과 실란 또는 티타네이트 프라이머(primer) 간의 전기음성도 차이에 의한 결합 작용이 일어나는 것으로 생각된다. 또한, 상기 과정에서 아조 화합물 역시 강산화제에 의해 발색되면서 직접 구리 표면과 결합하거나 또는 그 일부는 프라이머 화합물과 결합하여 혼상 조색을 형성하는데, 통상의 브라운 옥사이드에 사용되는 벤조트리아졸은 짙은 갈색의 유기층을 형성하는 반면, 상기 5-아미노테트라졸은 옅은 분홍색의 유기층을 형성한다.

한편, 전술한 바와 같은 표면조도 및 유기층 형성공정에 앞서 기판상에 드릴링, 레이저 가공 또는 펀칭 등을 통해서 관통홀 또는 비아홀을 형성시킬 수 있다.

그 다음, 상기 코어 패턴 에칭공정에서는 당해분야에 공지된 패턴형성 방법에 따라 인쇄회로기판의 동박면에 레지스트에 의한 배선패턴을 형성하여 동박면의 전면에 적당한 수단에 의해 감광제로 도포한 후, 건조 및 노광시킨다. 상기 기판에 감광제에 의한 레지스트 피막의 배선패턴이 형성되면 이를 에칭액에 담겨서 불필요한 동박을 화학적으로 깎아낸 후, 레지스트 피막을 박리하여 상기 표면조도 및 유기층이 형성된 자재의 외층에 회로를 형성한다.

그 다음, 상기 코어 패턴 에칭공정을 마친 인쇄회로기판은 표면에 남아 있는 이물질을 제거하기 위하여 10% 염산 수용액과 같은 산성 수용액을 사용하여 산세하고, 상기 산세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 산용액은 물로 깨끗이 씻어낸다. 그 다음, 상기 수세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 수분은 건조시켜 제거한 후, 상기 패턴이 형성된 인쇄회로기판들을 공지된 적층공정에 따라 프리프레그 등의 절연층을 사용하여 소정의 압박을 가하여 서로 접착시킨 다음, 층간에 형성된 패턴들을 접속시킴으로써 다층 인

쇄회로기판이 완성된다.

전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 인쇄회로기판의 회로 형성 단계 이전에 개선된 밀착력 강화제로 코어 자재를 전처리함으로써 구리 표면 위에 에칭을 통한 조도 형성과 동시에 유기 바인딩 포인트를 형성시켜 통상의 블랙/브라운 옥사이드 처리와 같은 후처리공정을 생략하고도 추종성 및 밀착력이 우수한 다층 인쇄회로기판을 경제적으로 제공할 수 있다.

이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

동박 및 라미네이트 코어 시편(20×30cm)을 황산 8중량부, 과산화수소 8중량부, 비닐 트리에폭시 실란( $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ ) 0.005중량부, 및 5-아미노테트라졸 0.001중량부를 포함하는 밀착력 강화제를 조성액을 넣은 전처리조에서 25℃의 온도 조건하에 0.1m/sec의 속도로 교반하면서 1분간 침지하여 전처리 한 후, 기판 위에 전도성 금속으로 실크스크린 장치를 사용하여 원하는 패턴을 인쇄하였다. 그 다음, 상기 패턴된 기판을 10% 염산 수용액을 사용하여 산세하고 수세한 후, 에어 드라이를 이용하여 100℃에서 30 분간 건조시킨 후 다음과 같은 조건으로 적층시켰다.

#### <적층조건>

프리프레그 1080 2 장 (다작용성 에폭시 수지 140℃ Tg)

압력 30kg/cm<sup>2</sup>

성형온도 185 ℃

시간 170 분

그 다음, 전술한 바와 같이 적층된 다층 인쇄회로기판의 다음과 같이 외관, 접착강도 및 열충격에 대하여 측정된 후, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

\* 인쇄회로기판의 외관은 육안 관찰하였다.

\* 접착강도는 코팅된 동박을 내층(동박적층판 원판) 1매와 프리프레그(1080) 상하 2매와 적층성형하고 성형물에 폭 1cm인 테이프를 붙인 다음 동박을 제거하고 테이프를 기준으로 좌, 우 1cm폭을 두고 잘라서 3cm 길이의 시편을 제작한 후, 테이프 및 동박을 제거한 후 상기 시편의 인장강도를 측정함으로써 측정하였다.

\* 적층 후의 라미네이트 코어에 대하여는 열충격(solder shock) 시험을 행하였으며, 열충격 시험은 납(Pb)을 용해시킨 260℃ 및 288℃ 조에 적층성형된 시편 및 최종 완성된 회로기판을 각각 20초(1사이클, 260℃), 10초(1사이클 288℃) 침적 및 부유시킨 후 파괴검사(micro-section)하여 라미네이트 들뜸(delamination) 및 손상(laminate void)의 유·무를 금속 현미경으로 관찰하였다.

#### 실시예 2

10% 염산 수용액을 사용하여 산세한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 다층 인쇄회로기판을 얻은 다음, 이의 외관, 접착강도 및 열충격에 대하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 측정된 후, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

#### 실시예 3

1분간 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 다층 인쇄회로기판을 얻은 다음, 이의 외관, 접착강도 및 열충격에 대하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 측정된 후, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

항 목		실시예 1	실시예 2	실시예 3
외 관		분홍색	분홍색	분홍색
접착강도		0.95kg/cm <sup>2</sup>	1.0kg/cm <sup>2</sup>	0.95kg/cm <sup>2</sup>
열충격	라미네이트 들뜸	없음	없음	없음
	라미네이트 손상	없음	없음	없음

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 다층 인쇄회로기판은 블랙/브라운 옥사이드 처리를 하지 않고도 라미네이트 들뜸 및 손상 없이 우수한 접착강도를 가짐을 알 수 있었다.

#### 발명의 효과

전술한 바와 같이, 본 발명은 인쇄회로기판 공정에 있어서 개선된 밀착력 강화제를 이용하여 코어 자재를 전처리함으로써 구리 표면 위에 에칭을 통한 조도 형성과 동시에 유기 바인딩 포인트를 형성시켜 브라운/블랙 옥사이드 처리와 같은 후처리공정을 생략하여 좀 더 간단한 공정을 통해서 우수한 신뢰성을 갖는 다층 인쇄회로기판을 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

구리 표면 위에 조도 및 유기 바인딩 포인트를 형성시키기 위하여 황산 및 과산화수소를 주성분으로 하는 밀착력 강화제로 구리 표면 위에 표면조도 및 유기층을 형성시키는 공정;

상기 표면조도 및 유기층이 형성된 자재의 외층에 회로를 형성시키기 위한 패턴 에칭공정;

상기 패턴 에칭된 기판의 표면에 남아 있는 이물질을 제거하기 위한 산세공정;

상기 산세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 산용액을 세척하기 위한 수세공정;

상기 수세공정을 통해 기판의 표면에 남아 있는 수분을 제거하기 위한 건조공정; 및

상기 패턴이 형성된 기판을 서로 접착시키기 위한 적층공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 인쇄회로 기판의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 표면조도 및 유기층 형성공정에서 상기 구리 표면은 15~30℃의 온도 조건하에서 황산 1~30중량부, 과산화수소 1~30중량부, 실란 또는 티타네이트 커플링제 0.001~5중량부, 및 아조 화합물 0.001~5중량부를 포함하는 밀착력 강화제로 처리되는 것을 특징으로 하는 다층 인쇄회로기판의 제조방법.

#### 청구항 3

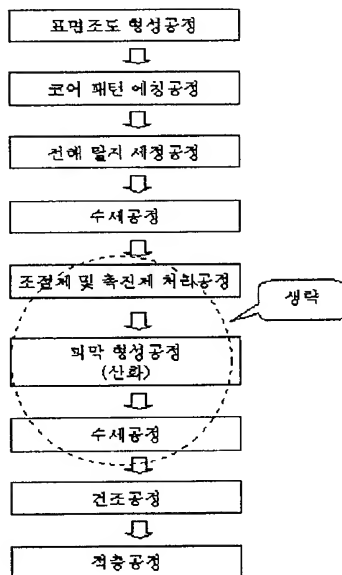
제2항에 있어서, 상기 커플링제는 비닐 트리에톡시 실란( $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ ) 또는 트리에타놀 아민 티타네이트이고, 상기 아조 화합물은 5-아미노테트라졸인 것을 특징으로 하는 다층 인쇄회로기판의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 방법은 상기 표면조도 및 유기층 형성공정 이전에 관통홀 또는 비아홀 형성공정을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 인쇄회로기판의 제조방법.

#### 도면

도면1



도면2

